

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-055366
 (43)Date of publication of application : 02.03.1989

(51)Int.Cl. C22F 1/10

(21)Application number : 62-211565
 (22)Date of filing : 26.08.1987

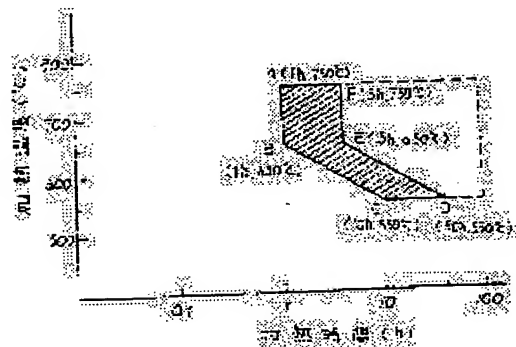
(71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD
 (72)Inventor : YAMANAKA KAZUO

(54) HEAT TREATMENT FOR HEAT-TRANSFER PIPE

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the corrosion resistance, particularly uniform corrosion resistance, of a pipe without the addition of new stages, by carrying out a part of the grain boundary-strengthening heat treatment process of a heat-transfer pipe made of Ni-base alloy under specific conditions and then forming an oxide film composed principally of chromium oxide on the surface of the above heat-transfer pipe.

CONSTITUTION: As a part of the above heat treatment process in which the above pipe containing, by weight, 20W35% Cr and 40W70% Ni is heated and held under a vacuum as high as \geq about 10-5Torr, heat treatment is carried out by lowering the degree of vacuum to 10-2W10-4Torr under the conditions within the area enclosed with straight lines connecting the points A, B, C, D, E, F and A in figure, by which an oxide film composed principally of chromium oxide is formed on the surface of the above pipe. By this method, the corrosion resistance, particularly uniform corrosion resistance, of the above pipe used under a high-temp. and high-pressure water environment can be improved to a greater extent.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑪ Int.Cl.⁴

G 22 F 1/10

識別記号

庁内整理番号

H-6793-4K

⑬ 公開 昭和64年(1989)3月2日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 伝熱管の熱処理方法

⑮ 特 願 昭62-211565

⑯ 出 願 昭62(1987)8月26日

⑰ 発 明 者 山 中 和 夫 兵庫県尼崎市西長洲本通1丁目3番地 住友金属工業株式
会社総合技術研究所内
⑱ 出 願 人 住友金属工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地
⑲ 代 理 人 弁理士 広瀬 章一 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

伝熱管の熱処理方法

2. 特許請求の範囲

重量%で、

Cr: 20~35%、Ni: 40~70%を含有するNi基合金伝熱管を高真空中で加熱保持する粒界強化熱処理に際し、その熱処理工程の一部を 10^{-7} ~ 10^{-4} Torrの真空度で、添付第1図の点AとB、BとC、CとD、DとE、EとFおよびFとAをそれぞれ結ぶ直線によって囲まれる領域内の条件で熱処理し、表面にクロム酸化物を主体とする酸化皮膜を形成させることを特徴とする伝熱管の熱処理方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、高温高圧水環境下で用いられるNi基合金伝熱管、例えば加圧水型原子炉(PWR)の蒸気発生器用伝熱管の耐食性、特に、耐全面腐食性を向上させる熱処理方法に関するものである。

(従来の技術)

例えば、加圧水型原子炉の蒸気発生器用伝熱管のような高温高圧水環境下で用いられる伝熱管の素材には、現在、アロイ600(75%Ni-15%Cr-10%Fe)等のNi基合金が用いられている。Ni基合金は耐食性や高温強度に優れるが、かかるNi基合金からなる伝熱管を、例えば加圧水型原子炉の蒸気発生器に使用した場合、1次系水には、溶存酸素のない脱気処理された高温高圧水が使用されているにもかかわらず、1次系水と接している伝熱管表面は、わずかながらも次第に腐食され、腐食により放出されたNiイオンやCoイオンが炉心で放射化された後、1次系配管等に沈着し、定期検査等において作業者の安全衛生上の問題が生じる。

そこで、本発明者は先に、高温高圧水中での耐食性が、前述のアロイ600よりも遥かに優れた、Crを30%と多く含有させたアロイ690(60%Ni-30%Cr-10%Fe)のNi基合金を開発し、特許出願した(特開昭59-85850号公報)。これにより、高温高圧水中における伝熱管の腐食は大きく軽減された。

(発明が解決しようとする問題点)

しかし、伝熱管の使用環境は今後益々厳しくなることが予想され、安全衛生面からの要請も高まる一方である。このようなことから、更に耐食性に優れた、特にその中でも耐全面腐食性がより優れた伝熱管の開発が望まれている。

ここに、耐全面腐食性とは高温高圧水中で材料表面からの合金成分の均一腐食に対する抵抗性のことをいい、耐全面腐食性が悪いと材料表面からFe、Ni、Cr等の合金成分の溶出が大きくなり、例えば加圧水型原子炉の蒸気発生器用伝熱管として使用した場合には、1次系配管に放射化された腐食生成物の増殖が起こる。

本発明の目的は、高温高圧水環境下で用いられるNi基合金伝熱管、例えば加圧水型原子炉の蒸気発生器用伝熱管の耐食性、特に、その中でも耐全面腐食性をさらに改善することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明者は、高温高圧水環境下で使用されるNi基合金製の伝熱管について、機械的性質を損なう

次いで焼鈍で生じたCr欠乏層を修復するために、その後粒界強化熱処理が施される。この粒界強化熱処理は、焼鈍後の粒界にクロム炭化物を析出させて粒界を強化し、耐食性を向上させるものであって、一般に、550～750℃の温度範囲で、且つ加熱中の着色を防止するために 10^{-2} Torr以上の高真空下で行われる。

本発明者は、この粒界強化熱処理工程の一部で真空度を下げて熱処理したところ、粒界強化の効果が何ら損なわれず、逆に伝熱管表面に耐食性に優れるクロム酸化物を主体とする薄い酸化皮膜が形成され、その結果、耐全面腐食性や耐SCC等の耐食性が大幅に向上することを見出し、本発明を完成した。

ここに、本発明の要旨とするところは、重量%で、Cr: 20～35%、Ni: 40～70%を含有するNi基合金伝熱管を高真空下で加熱保持する粒界強化熱処理に際し、その熱処理工程の一部を 10^{-2} ～ 10^{-4} Torrの真空度で、添付第1図の点AとB、BとC、CとD、DとE、EとFおよびFとAをそれぞれ

ことなく、耐全面腐食性をさらに向上させる方法について種々検討を行った。

通常、伝熱管は、特別の防食処理をせず裸管のまま使用されている。そのため、元来耐食性のよいNi基合金であってもわずかながらも次第に腐食が進行する。このような腐食を抑制するには伝熱管表面を防食皮膜処理して使用することが考えられる。一般に金属製品の防食皮膜処理には、めっき、塗装等をはじめとして種々の方法がある。しかし、これらの方法はいずれも製造工程が増え、製造コストが高くなるだけでなく、Ni基合金の伝熱管という特殊な製品に適用するうえで好ましい方法とは言い難い。

そこで、本発明者はこのような方法を探ることなく、伝熱管表面に何らかの防食皮膜を付与する方法についてさらに検討を行った結果、下記の見知を得た。

Ni基合金からなる伝熱管は、その最終製造工程で高温高圧水中での粒界応力腐食割れ(SCC)を防止するために、900℃以上の温度で焼鈍処理され、

結ぶ直線によって囲まれる領域内の条件で熱処理し、表面にクロム酸化物を主体とする酸化皮膜を形成させることを特徴とする伝熱管の熱処理方法にある。

第1図は、粒界強化熱処理工程の一部で採用する本発明にかかる熱処理の加熱温度と加熱時間の関係を示したものである。

なお、破線で示す領域内の条件は、焼鈍後、通常一般に採られている粒界強化熱処理の加熱温度と時間を示したものであって、 10^{-2} Torr以上の高真空下で概ね550～750℃の温度範囲で1～100時間保持する。

本発明は、この粒界強化熱処理工程の一部を、 10^{-2} ～ 10^{-4} Torrの範囲内の真空度に調整し、その真空雰囲気下で第1図の点A(1h, 750℃)、B(1h, 650℃)、C(10h, 550℃)、D(50h, 550℃)、E(5h, 650℃)およびF(5h, 750℃)の6点を結ぶ直線によって囲まれる領域内の加熱温度と加熱時間で熱処理し、伝熱管表面にNiイオンやCoイオンの溶出抑制に効果のあるクロム酸化物を主体とする酸

化皮膜を形成する。

(作用)

次に各条件の限定理由を説明する。

加熱時間がA B線で示される1時間およびB C線で示される1~10時間より少ないと、形成される酸化皮膜は薄くNiイオンやCoイオンの溶出抑制に有効な厚さの酸化皮膜が得られない。又D E線で示される5~50時間およびE F線で示される5時間より長くなると、形成される酸化皮膜が厚くなりすぎ、ひび割れや剥離が発生しやすくなって、逆に耐食性を悪化させることになる。

一方、加熱温度はA F線で示される750℃より高い温度およびC D線で示される550℃より低い温度では、粒界強化熱処理自体の目的が達成されない。即ち、750℃を超える温度ではクロム酸化物が粒界に析出する量が少なく、粒界強化が得られないとともに、生成する酸化皮膜は $(\text{Ni, Fe})\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ のスピネル構造のものが主体となり、 Cr_2O_3 のクロム酸化物を主体とする酸化皮膜の生成量が少なくなって耐食性に劣る。又、550℃より低

い温度でも長時間加熱すれば、 Cr_2O_3 主体の酸化皮膜を生成させることができるが、有効な厚さの酸化皮膜形成に長時間かかるとともに、粒界強化熱処理の時間も長くなり、製造面から不利となり実用的ではない。

本発明は、前述のように粒界強化熱処理を活用して伝熱管表面にクロム酸化物を主体とする酸化皮膜を形成させるわけであるが、この時、加熱温度と加熱時間の外に真空度を $10^{-2} \sim 10^{-4}$ Torrの範囲に調整して熱処理することが重要である。真空度が 10^{-2} Torr未満の低真空では、耐食性に劣る $(\text{Ni, Fe})\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ のスピネル構造主体の酸化皮膜となり好ましくない。一方 10^{-4} Torrを超える高真空では、実用範囲内で長時間熱処理しても金属溶出抑制に有効な酸化皮膜が確保しにくくなる。

粒界強化熱処理工程の一部で、前述した条件の真空度、加熱温度および加熱時間で熱処理することでNi基合金伝熱管表面には、 Cr_2O_3 のクロム酸化物を主体とした厚さがおおよそ500~5000Åの酸化皮膜が形成される。

この酸化皮膜を形成させる処理は、粒界強化熱処理工程の処理時間内のどこかで実施すればよい。例えば粒界強化熱処理工程の前半段階で行ってもよく、中間段階で行ってもよくあるいは後半段階で行ってもよい。工程的には後半段階で実施する方が真空度制御の点から望ましい。後半段階で実施する場合、後述する実施例でとったヒートバターンに示すように、前半は粒界強化を目的とした熱処理を行い、次いで後半で真空度を $10^{-2} \sim 10^{-4}$ Torrの範囲に下げて、その真空下で一定時間加熱保持して酸化皮膜処理と粒界強化処理とを兼ねて行う方法(第2図(a))。或いは後半の粒界強化熱処理を一旦中断し、室温まで冷却したのち次いで再加熱して所定の真空度の下で一定時間加熱保持して酸化皮膜処理と粒界強化処理とを兼ねて行う方法(第2図(b))がある。

なお、本発明の方法では、粒界強化熱処理工程の一部で加熱温度を変更することなく真空度を $10^{-2} \sim 10^{-4}$ Torrの範囲に低下すれば容易に実施することができるが、粒界強化処理時の加熱温度と酸

化皮膜処理時の加熱温度を変えて実施してもよい。温度変更は高温側から段階的に下げてもよく、逆の方法でもよい。更に真空雰囲気としては真空以外に $10^{-2} \sim 10^{-4}$ Torr相当の酸素分圧を有するアルゴンガス等の不活性ガスを使用してもよい。

本発明の熱処理方法は、重量%でCrを20~35%、Niを40~70%含有したNi基合金伝熱管を対象とするものである。

その理由は、前述した耐食性に優れた Cr_2O_3 のクロム酸化物を主体とする酸化皮膜を得るには、重量%で、20~35%のCrを必要とするからである。Ni量が40~70%の範囲内であればNi基合金の優れた耐食性を損なうことはない。

又、本発明が対象とするNi基合金伝熱管は、CrとNiの外にCとTi、Mn或いはMg等の1種以上含んだものであってもよい。Cは通常この種Ni基合金には0.005~0.07%含有されているが、本発明においては、粒界強化と強度の観点から0.015~0.03%のものが好ましい。又、Ti、Mn、Mgは加工性を改善するために添加されるものであり、それぞ

れTi:0.5%以下、Mn:0.5%以下及びMg:0.1%以下の1種以上を含有させても本発明の効果を得るものではない。

以下、実施例によって本発明の効果を具体的に説明する。

(実施例)

真空溶解炉を用いて第1表に示すA、B2種のNi基合金を溶製し、熱間鍛造、熱間圧延して7mm厚の板材とし、次いで、冷間圧延によって4.9mm厚の供試材を製造した。

この供試材を1050℃の温度で0.24時間加熱して水冷する焼鈍を施した後、第2表に示す加熱温度、保持時間および真空度で粒界強化熱処理と酸化皮膜処理を行った。粒界強化熱処理と酸化皮膜処理は、第2図のヒートパターンに示すように、粒界強化熱処理の後半で真空度を下げて酸化皮膜処理と粒界強化熱処理とを兼ねて行ったものと、後半で粒界強化熱処理を一旦中断し、次いで再加熱して酸化皮膜処理と粒界強化熱処理とを兼ねて行ったものの2タイプ実施した。

このようにして得た供試材に対して、酸化皮膜厚、高温水中のNiイオン溶出量および耐脱気高温水SCC性を調べた結果を同じく第2表に示す。

なお、酸化皮膜量はINHA(Ion Micro Mass Analyzer)により分析した。高温水中のNiイオンの溶出量はPWR一次模擬水(500ppmB²⁺+1ppmLi⁺, 325℃脱気)中で容量500mlの白金容器を用い、第3図に示した静止型オートクレグ中で200h浸漬し、溶液中の溶出Niイオン量をICP(Inductively Coupled Plasma: 高周波誘導プラズマ発光分光法)により分光し、耐全面腐食性を評価した。また、耐脱気高温水SCC試験は、上述の一次模擬水(360℃)中で、U曲げ試験を1000h行い、試験後の割れ深さを断面光学顕微鏡観察により行った。

第1表

合金記号	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Ti	Co
A	0.020	0.35	0.33	0.005	0.001	61.05	29.85	0.21	0.03
B	0.025	0.31	0.30	0.005	0.001	50.09	21.03	0.22	0.03

第2表

材料No.	合金記号	粒界強化熱処理			酸化皮膜処理			酸化皮膜厚 (Å)	高温水中の Niイオン溶 出量 (mg/a ²)	耐脱気高温 水SCC性 (μm)	ヒートパ ターン
		加熱温度 (℃)	保持時間 (h)	真空度 (Torr)	加熱温度 (℃)	保持時間 (h)	真空度 (Torr)				
本 発 明	1 A	700	14	5×10 ⁻⁵	700	1	10 ⁻³ ~10 ⁻⁴	750	10	0	第2図(a)
	2 B	700	14	5×10 ⁻⁵	700	1	10 ⁻³ ~10 ⁻⁴	700	8	0	
	3 A	700	10	5×10 ⁻⁵	700	5	10 ⁻³ ~10 ⁻⁴	2000	15	0	
	4 B	700	10	5×10 ⁻⁵	700	5	10 ⁻³ ~10 ⁻⁴	1500	15	0	
	5 A	550	30	5×10 ⁻⁵	550	20	10 ⁻³ ~10 ⁻⁴	700	10	0	
	6 B	550	30	5×10 ⁻⁵	550	20	10 ⁻³ ~10 ⁻⁴	680	9	0	
	7 A	550	10	5×10 ⁻⁵	550	40	10 ⁻³ ~10 ⁻⁴	1500	14	0	
	8 B	550	10	5×10 ⁻⁵	550	40	10 ⁻³ ~10 ⁻⁴	1350	14	0	
	9 A	700	14	5×10 ⁻⁵	700	1	10 ⁻³ ~10 ⁻⁴	770	10	0	第2図(b)
	10 B	700	14	5×10 ⁻⁵	700	1	10 ⁻³ ~10 ⁻⁴	750	10	0	
比 較 例	11 A	700	15	5×10 ⁻⁵	700	0.1	10 ⁻³ ~10 ⁻⁴	250	110	0	第2図(a)
	12 B	700	15	5×10 ⁻⁵	700	0.1	10 ⁻³ ~10 ⁻⁴	200	100	0	
	13 A	700	1	5×10 ⁻⁵	700	10	10 ⁻³ ~10 ⁻⁴	10000	85	** 10	
	14 B	700	1	5×10 ⁻⁵	700	10	10 ⁻³ ~10 ⁻⁴	9000	85	** 25	
	15 A	550	45	5×10 ⁻⁵	550	5	10 ⁻³ ~10 ⁻⁴	300	120	0	
	16 B	550	45	5×10 ⁻⁵	550	5	10 ⁻³ ~10 ⁻⁴	250	100	0	
	17 A	700	15	5×10 ⁻⁵	—	—	—	** —	210	0	

* 分析できず、** 孔食発生。

第2表より明らかなように、酸化皮膜処理の加熱時間が本発明で規定する時間より短い比較例にあたる試料No.11、12、15および16は、形成される酸化皮膜が薄いためにNiイオン溶出量が多く、金属溶出抑制効果が小さい。一方加熱時間の長い比較例にあたる試料No.13及び14は、厚い酸化皮膜が得られるが、その皮膜が厚すぎるため所々でヒビ割れが発生しており、そのために金属溶出抑制効果は低い。また、酸化皮膜処理のない従来法の粒界強化熱処理のみ行った試料No.17は、酸化皮膜がほとんど形成されないためNiイオン溶出量が著しく多い。これに対して本発明例にあたる試料No.1~10のものは、適度の酸化皮膜が形成されて、Niイオン溶出量が少なく且つ耐SCC性も従来の熱処理によるものと何ら変わらない。

なお、Coイオン量もICPで分析したが、本発明例のものはいずれも検出限界以下であった。

(発明の効果)

以上説明したように、本発明方法によれば焼鈍後の粒界強化熱処理工程で耐食性に優れたクロム

酸化物を主体とする酸化皮膜を伝熱管の表面に形成することができて、伝熱管の耐食性、特に耐全面腐食性が大きく向上する。また、その方法は新たな工程を付加することなく粒界強化熱処理工程内で行えるから製造コストの増加を招くこともない。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、粒界強化熱処理の加熱温度と加熱時間の関係を示すグラフであって、破線で囲まれた範囲が粒界強化熱処理の条件、実線で囲まれる範囲が本発明にかかる酸化皮膜を形成するための熱処理条件である。

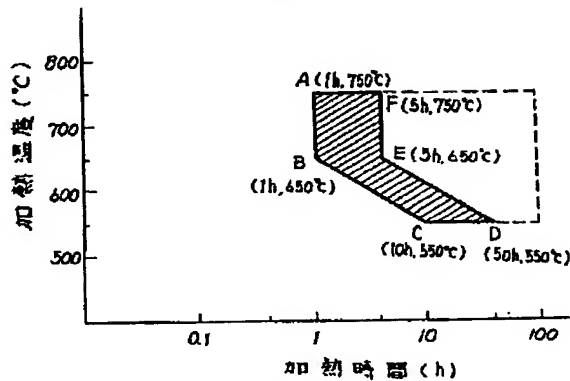
第2図(a)及び(b)は、本発明の実施例で採用した粒界強化と酸化皮膜熱処理のヒートパターンである。

第3図は、実施例でNiイオン、Coイオン溶出量の測定に用いた静止型オートクレーブを示す一部断面概略図、である。

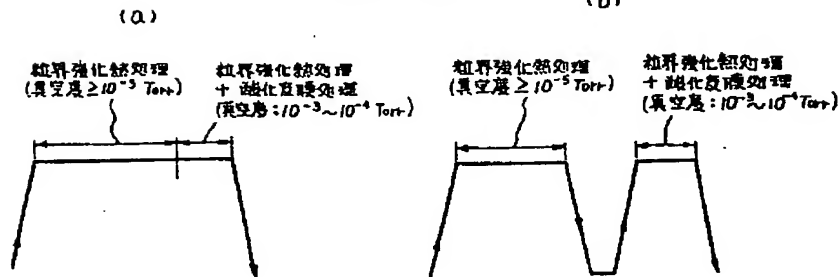
出願人 住友金属工業株式会社

代理人 弁理士 広瀬章一(外1名)

第1図



第2図



第3図

